



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 26 565 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 07 F 5/04
C 07 F 1/02
C 10 M 105/78
H 01 G 9/038

⑯ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑯ Erfinder:
Hilarius, Volker, Dr., 64823 Groß-Umstadt, DE;
Heider, Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Schmidt,
Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Wydra,
Markus, 63322 Rödermark, DE

⑯ Aktenzeichen: 100 26 565.0
⑯ Anmeldestag: 30. 5. 2000
⑯ Offenlegungstag: 6. 12. 2001

DE 100 26 565 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Ionische Flüssigkeiten
⑯ Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und für organische Synthesen.

DE 100 26 565 A 1

DE 100 26 565 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und organischen Synthesen.

[0002] Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten oder bei "Raumtemperatur geschmolzene Salze" wurden erstmals in US 2446331 beschrieben.

[0003] Das Problem dieser starken Lewis-Säuren ist die Bildung giftiger Gase bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.

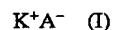
[0004] Lange Zeit wurden Verbindungen um AlCl_3 und 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) chlorid untersucht. Wilkes und Zaworotko stellten 1992 in J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 965 neue Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten, EMI BF_4^- und EMI O_2CCH_3 , vor. Allerdings sind diese Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyt in elektrochemischen Zellen ungeeignet, da die BF_4^- und CH_3C_2^- Anionen schon bei relativ niedrigen Potentialen oxidiert werden.

[0005] In WO 98/07729 wird eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithium-Boratkomplexe, beschrieben. In Zyklisierungsversuchen haben diese Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen. Die Boratsalze liegen im festen Zustand vor und weisen damit eine relativ geringe Leitfähigkeit auf.

[0006] In US 5827602 wird der Einsatz ionische Flüssigkeiten aus der Gruppe der Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium- und Triazoliumsalze in elektrochemischen Zellen beschrieben. Diese ionischen Flüssigkeiten sind durch gute Leitfähigkeiten für diese Anwendung besonders geeignet. Der entscheidende Nachteil besteht in der teuren Synthese der Rohstoffe, insbesondere der Anionen.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ionische Flüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, die einen großen Flüssigkeitsbereich, eine hohe thermische Stabilität und geringe Korrosivität sowie kostengünstiger synthetisierte Anionen aufweisen.

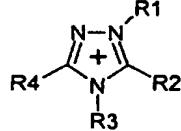
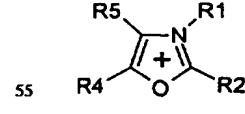
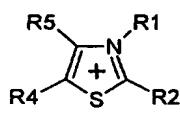
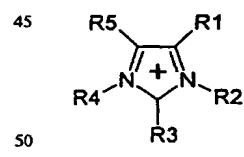
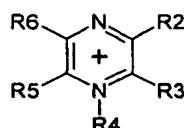
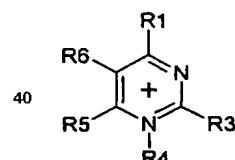
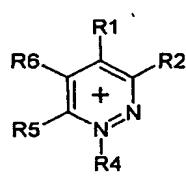
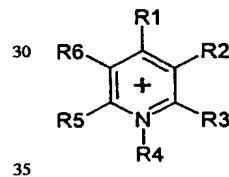
[0008] Die erfundungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



25

worin bedeuten:

K^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe



wobei R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

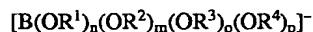
60

- H ,
- Halogen,
- Alkyrest (C_1 bis C_6) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F , Cl , $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x)_2$, $\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x)$, $\text{SO}_2(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x)$, $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann und

65

65

A^- ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



DE 100 26 565 A 1

mit $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ und
 $m + n + o + p = 4$

wobei R^1 bis R^4 verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

die Bedeutung eines Alkylrests (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen,

beziehungsweise OR^1 bis OR^4

einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl-, Oxsulfonyl- oder Oxycarboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen.

[0009] Diese ionischen Flüssigkeiten sind als Lösungsmittel in der organischen Synthese, aber auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen geeignet. Zudem sind die ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Katalyse von chemischen Reaktionen geeignet. Außerdem können sie als inertes Lösungsmittel für hochreaktive Chemikalien verwendet werden. Ein weiteres Gebiet ist die Verwendung als hydraulische Flüssigkeit.

[0010] Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen hydrophob sind. Durch die wasserfreie Synthese wird zudem der unerwünschte Eintrag von Wasser in das System minimiert.

[0011] Überraschend wurde gefunden, daß die ionischen Flüssigkeiten den Aluminium-Stromkollektor, der üblicherweise in elektrochemischen Zellen verwendet wird, nicht korrodieren, sondern sogar passivieren. Damit kann die Zyklenstabilität erhöht werden. Außerdem konnte eine verbesserte thermische Stabilität des Systems durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten festgestellt werden.

[0012] Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität die Leitfähigkeit verbessert werden kann. Eine niedrige Viskosität mit hoher Leitfähigkeit ist für den Einsatz in elektrochemischen Zellen Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen einen großen Flüssigkeitsbereich auf, so daß sie für diese Anwendungen besonders geeignet sind.

[0013] Für die Anwendung in Doppelschichtkondensatoren ist eine hohe Leitfähigkeit Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen dieses Kriterium und können daher allein oder in Mischungen mit anderen Lösungsmitteln oder Leitsalzen eingesetzt werden. Geeignet sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe organischer Carbonate (z. B. Ethylcarbonat, Propylencarbonat und deren Derivate, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylthylcarbonat usw.), organischer Carbonsäureester (z. B. γ -Butyrolacton, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Methylpropionat, Methylbutyryl, Ethylbutyryl usw.), organischer Carbonsäureamide (z. B. Dimethylformamid, Methylformamid, Formamid usw.), organischer Ether (z. B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuranderivate, 1,3-Dioxolan, Dioxan, Dioxolanderivate usw.) oder andere aprotische Lösungsmittel (z. B. Acetonitril, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Phosphorsäuretriester, Trimethoxymethan, 3-Methyl-2-oxazolidinon usw.). Lösungsmittelgemische, wie z. B. Ethylcarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) können ebenfalls verwendet werden.

[0014] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyten mit herkömmlichen Leitsalzen verwendet werden. Geeignet sind z. B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ oder $LiC(CF_3SO_2)_3$ und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalialalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m + p = 4$ und

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfon-säurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und

Hal F, Cl oder Br

und

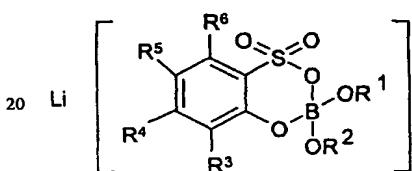
A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel

DE 100 26 565 A 1

$\text{Li}^+ \text{OR}^-$

5 worin R die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder
 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder
 die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder
 die Bedeutung einer aromatischen Hydroxsäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,
 hat und
 Hal F, Cl, oder Br,
 und
 A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

15 [0015] Auch Lithiumkompleksalze der Formel



wobei

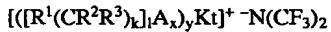
25 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoearboxyl, Hydroxylnaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxylnaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
 35 R^3 - R^6 können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxy (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

40 Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,
 Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,
 die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

45 a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfosäure versetzt wird,
 b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
 c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

50 [0016] Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

55 $\text{Kt} = \text{N, P, As, Sb, S, Se}$
 $\text{A} = \text{N, P, P(O), O, S, S(O), SO}_2, \text{As, As(O), Sb, Sb(O)}$
 R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden
 H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkinyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,
 A kann in verschiedenen Stellungen in R^1, R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,
 Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,
 65 die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein
 mit
 $n = 1-18$
 $m = 3-7$

DE 100 26 565 A 1

$k = 0, 1-6$

$l = 1$ oder 2 im Fall von $x = 1$ und 1 im Fall $x = 0$

$x = 0, 1$

$y = 1-4$

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalialkalimetall 5 der allgemeinen Formel

$D^+ \cdot N(CF_3)_2$ (II)

mit D^+ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel 10

$[(R^1(CR^2R^3)_k)_l A_x]_y K^+ \cdot E$ (III)

wobei

K^+ , A , R^1 , R^2 , R^3 , k , l , x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

$\cdot EF^-, CL^-, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^-, AsF_6^-, SbF_6^-, PF_6^-$

bedeutet, umgesetzt wird.

[0017] Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638) 20

$X \cdot (CYZ)_m \cdot SO_2 N(CR^1R^2R^3)_2$

mit

X H, F, Cl, $C_n F_{2n+1}$, $C_n F_{2n-1}$, $(SO_2)_k N(CR^1R^2R^3)_2$

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

R^1 , R^2 , R^3 H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

$m = 0-9$ und falls $X = H$, $m \neq 0$

$n = 1-9$

$k = 0$, falls $m = 0$ und $k = 1$, falls $m = 1-9$,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkysulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804) 30

$M^{x+} [EZ]_{x/y}^y$

35

worin bedeuten:

$x, y = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

M^{x+} ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$BR^1R^2R^3$, $AIR^1R^2R^3$, $PR^1R^2R^3R^4R^5$, $AsR^1R^2R^3R^4R^5$, $VR^1R^2R^3R^4R^5$,

40

R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann, eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann 45

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

50

$Z OR^6$, NR^6R^7 , $CR^6R^7R^8$, OSO_2R^6 , $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$,

$C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$,

$OCOR^6$, wobei

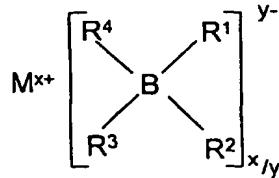
R^6 bis R^8 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

55

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R^1 bis R^5 haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adunkt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

[0018] Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel

60



65

DE 100 26 565 A 1

worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

5 R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C₁-C₈) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1 : 1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1.

[0019] Die erfundungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I) enthalten,



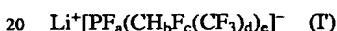
worin

1 ≤ x ≤ 5

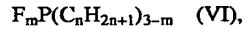
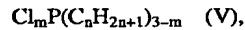
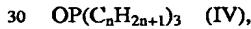
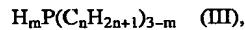
15 3 ≤ y ≤ 8

0 ≤ z ≤ 2y + 1

bedeuten und die Liganden (C_yF_{2y+1-z}H_z) gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden (CH_bF_c(CF₃)_d) gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind 25 (DE 100 08 955). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



40 in denen jeweils

0 ≤ m ≤ 2, 3 ≤ n ≤ 8 und 0 ≤ o ≤ 4 bedeutet,

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, 45 und das so erhaltene Salz der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

[0020] Die erfundungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten (DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

50 a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
 b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C₅-C₁₂ emulgiert werden,
 c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefallt werden und
 d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

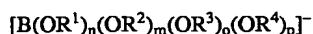
[0021] Die erfundungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet 60 sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolyserbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Ebenso können die erfundungsgemäßen Verbindungen in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspen- 65

DE 100 26 565 A 1

dient in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zu gegebenen werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden.

[0022] Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.
 [0023] Zur Darstellung des Anions ausgewählt aus der Gruppe

5



mit $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ und

$$m + n + o + p = 4$$

wobei R^1 bis R^4 verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

10

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

15

die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

20

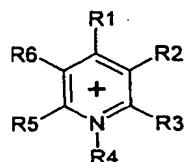
die Bedeutung eines Alkylrests (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen,

25

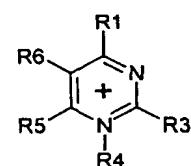
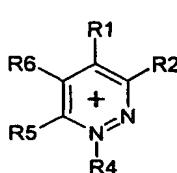
die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl- oder Hydroxycarboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, wird ein bekanntes Verfahren aus WO 98/07729 verwendet.

25

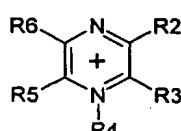
[0024] Zur Darstellung des Kations ausgewählt aus der Gruppe



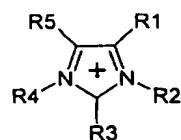
30



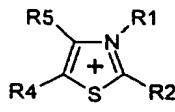
35



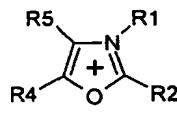
40



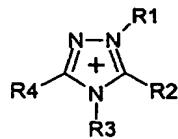
45



50



55



wird ein bekanntes Verfahren aus US 5827602 verwendet. Die Edukte werden in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen im Flüssigkeitsbereich des Lösungsmittels, ca. 0,5 bis 12 Stunden, bevorzugt 1-4 Stunden, umgesetzt.

60

[0025] Zur Entfernung der Nebenprodukte wird auf bis zu $-30^{\circ}C$, z. B. bei LiCl als Nebenprodukt auf $-10^{\circ}C$ bis $-20^{\circ}C$, gekühlt und das ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, bevorzugt vakuumfiltriert.

[0026] Das Lösungsmittel/Produkt-Gemisch kann direkt im Elektrolyten eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Produkt getrocknet werden.

[0027] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

65

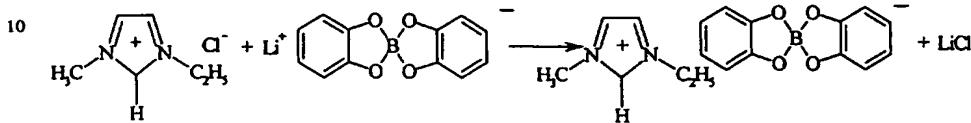
DE 100 26 565 A 1

Beispiele

Beispiel 1

5 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2 benzendiolato O,O']borat

[0028] Lithiumbis[1,2 benzendiolato O,O']borat wird nach WO 94/27335 bzw. WO 98/07729 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



15 [0029] Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2 benzendiolato O,O']borat im Vakuum getrocknet.

20 Beispiel 2

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[salicylato]borat

25 [0030] Lithiumbis[salicylato]borat wird nach WO 94/27335 bzw. nach WO 98/07729 synthetisiert und mit 1-Ethyl-2-methylimidazoliumchlorid in Acetonitril umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[salicylato]borat im Vakuum getrocknet.

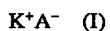
Beispiel 3

30 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[oxalato]borat

35 [0031] Lithiumbis[oxalato]borat wird nach WO 94/27335 bzw. nach WO 98/07729 synthetisiert und mit 1-Ethyl-2-methylimidazoliumchlorid in Acetonitril umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[oxalato]borat im Vakuum getrocknet.

Patentansprüche

40 1. Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

45 \mathbf{K}^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe

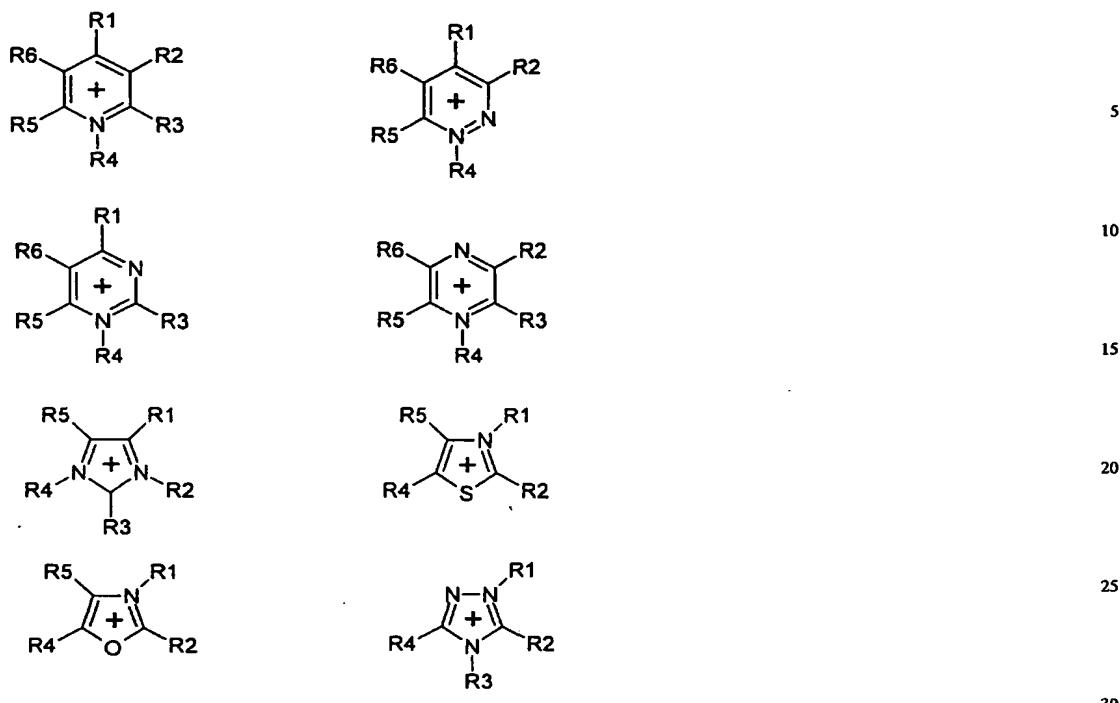
50

55

60

65

DE 100 26 565 A 1

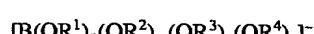


wobei R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

– H,
– Halogen,
– Alkylrest (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂, O(C_nF_(2n+1-x)H_x), SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x), C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 13 substituiert sein kann

und

A⁻ ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



mit 0 ≤ n, m, o, p ≤ 4 und

$$m + n + o + p = 4$$

wobei R¹ bis R⁴ verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 13 oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 13 oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

die Bedeutung eines Alkylrests (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂, O(C_nF_(2n+1-x)H_x), SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x), C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 13 substituiert sein kann, besitzen,

beziehungsweise OR¹ bis OR⁴

einzel oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl-, Oxysulfonyl- oder Oxyacarboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C_nF_(2n+1-x)H_x)₂, O(C_nF_(2n+1-x)H_x), SO₂(C_nF_(2n+1-x)H_x), C_nF_(2n+1-x)H_x mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 13 substituiert sein kann, besitzen.

2. Verwendung ionische Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in elektrochemischen Zellen mit verbesserter thermischer Stabilität, geringerer Korrosivität und einem größeren Flüssigkeitsbereich.

3. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Superkondensatoren.

4. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als Lösungsmittel und in der Katalyse von chemischen Reaktionen.

5. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als hydraulische Flüssigkeit.